

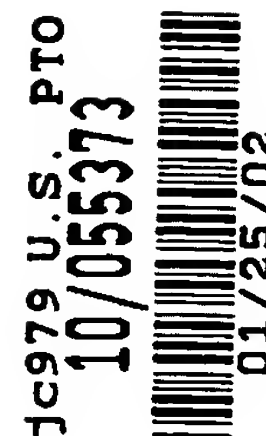
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Hiroshi FUKUDA, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **January 25, 2002**

For: **MANUFACTURING METHOD FOR SINTERED SUBSTRATE OF ALAKALINE BATTERY**



**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

January 25, 2002

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2001-024329, filed January 31, 2001**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,  
ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

Donald W. Hanson  
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No.: 020065  
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 659-2930  
Fax: (202) 887-0357  
DWH/l

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC979 U.S. PTO  
10/055373  
01/25/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-024329

出 願 人

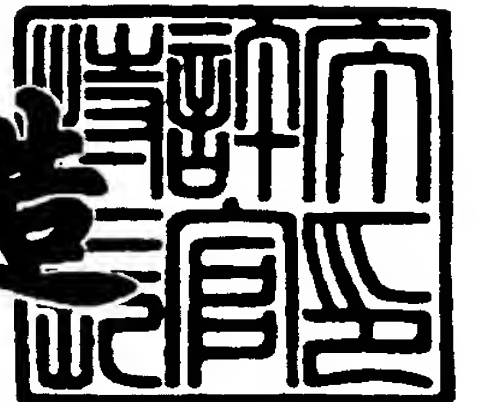
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3106374

【書類名】 特許願

【整理番号】 LFA1000024

【提出日】 平成13年 1月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/80

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 福田 博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 武江 正夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 春日 秀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090446

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 司朗

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 1 - 0 2 4 3 2 9

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni からなる粒子と、Ni をコーティングした粒子とを含む材料をパンチングメタルに塗布する工程とともに、これを焼結する工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法。

【請求項2】 前記塗布する工程において、パンチングメタルに塗布する材料に含まれるNi からなる粒子に対するNi をコーティングした粒子の質量比が60 : 40 ~ 97 : 3 の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法。

【請求項3】 前記塗布する工程において、パンチングメタルに塗布するNi をコーティングした粒子はNi の焼結温度を低下させる元素を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法。

【請求項4】 前記Ni の焼結温度を低下させる元素は、P、B、Inの中から選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項3に記載のアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアルカリ蓄電池に用いられる焼結式基板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル水素蓄電池などのアルカリ蓄電池の電極には、一般的に焼結式基板が用いられている。これは、例えば多孔Ni 基板（パンチングメタル、パンチングNi 板とも称す）を焼結して作製される。この焼結式基板に活物質を含浸することにより電極が作製されるので、より高いエネルギー密度のアルカリ蓄電池を得るためには、電池反応に大きく関わる活物質が焼結式基板中に多く充填される必要がある。したがって焼結式基板としては、高い多孔度を有し、この孔内に十分な量の活物質を充填保持できる構成であることが望ましい。

## 【 0 0 0 3 】

前記多孔度化の手段としては、パンチングメタル自体を薄くしたり、開孔率を高めるなどの手段もそれなりに有効であるとされているが、この他にも対策が講じられている。

この一例として、特開昭60-65464号公報を参照には、パンチングメタルにNi粉末、水、そして造孔剤（中空の樹脂粒子）等を含むスラリーを塗布し、これを焼結して基板を形成する技術が開示されている。また特開昭61-185685号公報には、パンチングメタルに水と金属メッキを施した造孔剤を塗布し焼結する技術が開示されている。

## 【 0 0 0 4 】

ここで図3は前者の技術に基づいて作製された焼結式基板を用いた電極を示す図である。当図は、Ni粒子同士（図3（b））、および芯体（パンチングメタル）とが焼結によって結合され、Ni骨格を形成している（図3（a））。Ni粒子からなる骨格部分中には比較的小さな間隙が含まれ、さらにNi骨格とNi骨格の間には造孔剤粒子により形成された比較的大きな孔が形成されている。

## 【 0 0 0 5 】

さらに図4は、上記後者の技術に基づいて作製された焼結式基板を用いた電極を示す図である。当図は、球状で中空のNi皮膜同士（図4（b））およびパンチングメタルとが焼結によって結合され、Ni骨格を形成している（図4（a））。球状で中空のNi皮膜からなる骨格部中（図4（c））には、Ni皮膜内に比較的大きな孔が含まれ、さらにNi皮膜間に間隙が含まれている。なお、ここでは簡単化のため図示していないが、Ni骨格部の孔および間隙には活物質が充填されている。

## 【 0 0 0 6 】

これらの技術によって焼結基板を作製した場合、いずれも比較的多孔度が大きい焼結基板が得られるとされてきた。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記方法では、いまだ次の課題を解決する余地が残されている。

すなわち上記前者の技術では、焼結多孔基板の多孔度性を高めることはできるものの、一方で造孔剤粒子によって形成される比較的大きな孔がNi骨格中に出来上がってしまい、これを起点に脆性（表面剥離やひび割れ）を呈することがあった。また上記後者の方法では、金属メッキした造孔剤を用いることで平均的な大きさの孔は得られるものの、未だ十分な強度の焼結式基板が得られるとは言えない面がある。特に図4（a）に示すように、基板の厚み方向に作用する応力には弱く、上記前者の技術とほぼ同様の問題を生じることがある。

## 【0008】

このような問題は、電池形式が円筒型、角形のいずれにおいても生じる可能性がある。

本発明はこれらの課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、高い多孔度を維持しつつも、十分な強度を有するアルカリ蓄電池用焼結式基板とその製造方法を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、Niからなる粒子と、Niをコーティングした粒子とを含む材料をパンチングメタルに塗布する工程とともに、これを焼結する工程とを経るアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法とした。

このような方法とすることによって、パンチングメタル表面に形成されるNi骨格はそれ自体に比較的小さな間隙を有するとともに、Ni骨格とNi骨格との間には粒子が焼結で焼失して形成された比較的大きな孔を有する構造となる。これにより従来技術にくらべ高多孔度化を図ることができる。また、粒子表面にコーティングされたNi皮膜は焼結後、比較的大きな孔の内壁に付着する。これにより孔周辺部のNi骨格が選択的に太く、強化できるので脆性を呈する起点となりにくく、高多孔度化を図った場合でも基板強度を損なうことはない。よって従来技術のようにNiをコーティングしていない粒子を用いた製造方法や、金属メッキした造孔剤のみを用いた製造方法に比べ、高多孔度および良好な強度の焼結式基板を得ることが可能となる。

## 【0010】



なお本願発明者らの実験により、Ni からなる粒子と、Ni をコーティングした粒子とを含む材料をパンチングメタルに塗布する工程においては、Ni からなる粒子に対するNi をコーティングした粒子の質量比を60 : 40～97 : 3の範囲であることが望ましいことが分かっている。

さらに、Ni からなる粒子と、Ni をコーティングした粒子とを含む材料をパンチングメタルに塗布する工程においては、Ni をコーティングした粒子にはNi の焼結温度を低下させる元素を含むようにすると、これらは焼結助成物として作用する。すなわち焼結開始温度が低下するため、比較的大きな孔周囲の焼結が促進される。この結果、比較的大きな孔の周囲のNi 骨格がより太く形成できるようになる。なお、Ni の焼結温度を低下させる元素としては、P、B、Inの中から選ばれる少なくとも1種の元素であることが望ましい。

#### 【 0 0 1 1 】

なお、Ni コーティングを施す粒子の材質は樹脂等、焼結によって焼失するものであれば特に限定されず、形状としては球状であることが望ましく中実あるいは中空であってもよい。

以上のように、本発明のアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法は、十分な量の活物質を保持でき、優れた強度を有する焼結基板を提供できる。また、この焼結式基板を用いて電極を作製し、アルカリ蓄電池を組み立てれば、良好な電池性能が発揮されることとなる。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【発明の実施の形態】

##### 1. 実施の形態

##### 1-1. アルカリ蓄電池の全体構成

図1は、本発明の焼結式基板の一適用例である円筒型アルカリ蓄電池（Ni 水素蓄電池）の断面斜視図である。本実施の形態では、本発明の焼結式基板を正極1に用いる例を示す。

#### 【 0 0 1 3 】

当該アルカリ蓄電池は、AAサイズの円筒型外装缶6を有しており、これに正極1と負極2がセパレータ3を介して渦巻き状に巻かれてなる電極群4と、当該電極



群4に含浸された電解液等が収納された構成である。

負極2は、NiメッキしたFeからなるパンチングメタルに水素吸蔵合金を含むペーストを塗布し焼結してなるものであって、負極集電体5によって、負極端子を兼ねる円筒外装缶6の内底面に接続されている。

#### 【 0 0 1 4 】

外装缶6上端の開口部にはガスケット11を介して封口板12が配設され、この封口板12の中央開口部14を覆うように正極端子13が装着される。封口板12と正極端子13の間には上に向かって弁板8、押さえ板9、コイルスプリング10がこの順に載置されており、このうち弁板8と押さえ板9はコイルスプリング10の弾性力によって前記中央開口部14の周囲に押圧され、安全弁として作用するようになっている。

#### 【 0 0 1 5 】

正極1は、正極集電体7および前記封口体12を介して正極端子13と接続されている。当該正極1の構成は以下の通りである。

##### 1-2. 正極の構成

図2 (a) は、本実施の形態の正極の模式的な断面図である。当図のように正極1は、パンチングメタル10、Ni皮膜110およびNi粒子120から形成されるNi骨格100から構成されている。

#### 【 0 0 1 6 】

パンチングメタル10は、Fe芯体（板体）をNiメッキしたのち、その表面101に所々パンチ加工で孔（貫通孔）領域101が形成されてなる。このパンチングメタル10には、孔領域101に充填しつつその表面102に層を形成するように、Ni骨格100が配置されている。

Ni骨格100は、本実施の形態で示される製造法によって得られる最たる特徴を有しており、同図 (b) に示す通り、主としてNi粒子120から形成され、それ自体に比較的小さな間隙110cを有するとともに、Ni骨格とNi骨格の間には造孔剤粒子が焼結で焼失して形成された比較的大きな孔（当図ではここに活物質110bが充填されている）を有している。さらに、造孔剤粒子表面にコーティングされたNiがNi皮膜110aとして、前記比較的大きな孔の内壁に付着されている。

## 【 0 0 1 7 】

N i 皮膜110aは、もともと造孔剤粒子表面にコーティングされていたN i に由来するものであり、N i 粒子とN i をコーティングした造孔剤粒子等を含むスラリーをパンチングメタル10に塗布、焼結する際、造孔剤粒子のN i 以外の部分が焼失して形成されたものである。

このような構成とすることによって、パンチングメタル10の表面に形成されるN i 骨格はそれ自体に比較的小さな間隙110cを有するとともに、N i 骨格とN i 骨格の間には造孔剤粒子が焼結で焼失して形成された前記比較的大きな孔を有する構造となる。これにより、従来技術にくらべ、多孔度化を図ることができる。また、粒子表面にコーティングされたN i 皮膜110aは焼結後、前記比較的大きな孔の内壁に付着する。これにより、孔周辺部のN i 骨格が比較的太く、強化できるので脆性を呈する起点となりにくく、高多孔度化を図った場合でも基板強度を損なうことはない。よって、従来技術のようにN i をコーティングしていない粒子を用いた製造方法や、金属メッキした造孔剤のみを用いた製造方法に比べ、高多孔度、高強度の焼結式基板を得ることが可能となる。

## 【 0 0 1 8 】

また前記焼結基板には活物質が充填される。活物質を充填する方法としては含浸法などの一般的な方法を用いることができる。活物質は110bの他に、N i 骨格中の比較的小さな間隙110cにも充填される。（すなわち図2（b）に図示しているように、実際には、N i 粒子120間には比較的小さな間隙があり、ここにも活物質が充填されている）ので、従来の電極と比較しても、十分な活物質量が確保された正極1が得られる。

## 【 0 0 1 9 】

さらに正極1は、図2（a）に示すように、正極1の厚み方向に作用する応力に対する強度も飛躍的に向上しているため、円筒型外装缶6に収納するために、正極1を巻回しても従来に比べて正極表面やひび割れといった問題の発生が効果的に抑制され、優れた電池特性が期待できる。

## 2. 実施例

## 2-1. 実施例と比較例の作製

続いて、本発明実施例の焼結式基板の製造方法を説明する。実施例としては上記正極1に用いた焼結式基板のほか、これに若干のバリエーションを加えたものも作製し、合わせて比較例の焼結式基板を得る。

#### 【 0 0 2 0 】

これら各実施例と各比較例の詳細な作製方法は以下の通りである。

##### <実施例1>

平均粒径が $2\mu\text{m}$ 、見掛け密度 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ のカルボニルニッケル粉末、水、メチルセルロースを100 : 100 : 2の重量部で混合する。これに、アクリロニトリルやメタクリル酸メチル等の樹脂表面に $1\sim 5\mu\text{m}$ の厚みのNiがコーティングされてなる球状造孔剤粒子を10重量部加え、攪拌してスラリーを作製する。このスラリーを、Fe芯体にNiメッキを施したパンチングメタル表面に塗布する。その後、乾燥して、炉内 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で焼結工程を行う。

#### 【 0 0 2 1 】

上記成分からなるスラリーによれば、この焼結工程において、まず造孔剤粒子の樹脂成分が焼失し、Niメッキ部分がNi皮膜となって残る。これとともに、パンチングメタルとNi皮膜、およびNi粒子が半熔融状態となり、微細な網目構造のNi骨格が形成されてゆく。

このような工程を経て、実施例1の焼結式基板を得る。

##### <実施例2-A>

実施例1の球状造孔剤の代わりに、Niコーティングした中空の球状造孔剤（中空部にはブタン、メタンなどの低沸点炭化水素が含まれる）を8重量部添加して作製した。中空部の低沸点炭化水素成分は、焼結工程初期に気化して造孔効果を高める作用をなす。本発明では、このように中空の造孔剤を用いてもよい。

#### 【 0 0 2 2 】

これ以外は実施例1と同様とした。

##### <実施例2-B>

実施例2-AのNiコーティングした中空の球状造孔剤を10重量部添加して作製した。

これ以外は実施例2-Aと同様とした。

<実施例2-C>

実施例2-AのNiコーティングした中空の球状造孔剤を12重量部添加して作製した。

これ以外は実施例2-Aと同様とした。

<実施例3>

Pが0.01%含まれるNiをコーティングした中空の球状造孔剤を12重量部添加して作製した。

【0023】

これ以外は実施例2-Aと同様とした。

<比較例1-A>

Niコーティングされていない中空球状造孔剤を3重量部添加して作製した。  
これ以外は実施例2-Aと同様とした。

<比較例1-B>

Niコーティングされていない中空球状造孔剤を4重量部添加して作製した。  
これ以外は実施例2-Aと同様とした。

<比較例1-C>

Niコーティングされていない中空球状造孔剤を5重量部添加して作製した。  
これ以外は実施例2-Aと同様とした。

<比較例2>

実施例1のNiをコーティングした球状造孔剤を60重量部添加して作製した。  
これ以外は実施例1と同様とした。

【0024】

これらの実施例と比較例の特徴を以下の表1にまとめる。

【0025】

【表1】

	実施例1	実施例2A～C	実施例3	比較例1A～C	比較例2
造孔剤粒子の形態	球状	中空球状	中空球状	中空球状	中空球状
Niコーティングの有無	球状	有り	有り	無し	有り
P含有の有無	無し	無し	有り	無し	無し

## 2-2.測定試験

上記作製して得た各実施例および各比較例の焼結式基板について、以下の測定試験を行った。

## 【0026】

## &lt;多孔度測定&gt;

焼結後の基板を水に1時間浸漬し、そのときの含水量により測定した。

## &lt;基板強度測定&gt;

焼結後の基板の表面に画鋲状の金属の平坦部を接着剤で接着したのち、これを引っ張り、このときNiの焼結体がパンチングメタルから剥がれる直前の強度を測定した。

これらの試験により得られたデータを以下の表2および3に示す。

## 【0027】

【表2】

	実施例1	実施例2A	実施例2B	実施例2C	実施例3
多孔度 (%)	90	87	89	91	91
基板強度 (N/cm <sup>2</sup> )	400	425	420	405	420

## 【0028】

【表3】

	比較例1A	比較例1B	比較例1C	比較例2
多孔度 (%)	87	89	91	91
基板強度 (N/cm <sup>2</sup> )	160	132	100	205

## 2-3. 試験結果の考察

上記表2および表3から明かなように、実施例の多孔度は比較例のそれとほぼ同等の数値を確保しているにも関わらず、実施例の基板強度が比較例のそれに比べて最大4倍以上にも改善され、本発明の効果の大きさが確認できた。これは前述した通り、焼結式基板のNi骨格のうち、造孔剤粒子表面にコーティングされたNi皮膜が焼結後、比較的大きな孔の内壁に付着し、これにより孔周辺部のNi骨格が選択的に太く、強化され脆性を呈する起点となりにくくなったことを示していると考えられる。

## 【0029】

またスラリー中のNi成分にPが微量含まれるようにした実施例3においては、実施例2Cよりも高い基板強度が得られている。これは、Pが焼結助成物質として作用し、より強固で太い網目構造のNi骨格が得られたためであると考えられる。このような焼結助成物質としては、このPの他にB、Inなどを用いることができる。

## 【0030】

スラリー中の造孔剤の形態（中実または中空粒子）は、両者いずれであっても本発明の効果が得られることがわかった。またスラリー中のNiコーティングした造孔剤の量も、実施例で挙げた範囲であれば、いずれも本発明の効果が十分得られる。

また、実施例で挙げた以外のスラリー組成量の組み合わせであっても、実際に調整して試験することにより本発明の効果が得られる組成範囲が比較的容易に特定できると思われる。

## 【0031】

これらのことを総合すると、Ni粒子量およびNiコーティングした造孔剤量



の割合は、60 : 40 ~ 97 : 3 の範囲であれば望ましい。

なお、焼結式基板の多孔度としては、実際には活物質保持量を確保しつつ、基板強度を保持するために、大体85% ~ 92% の範囲程度に設定するのが望ましいと考えられる。

#### 【 0 0 3 2 】

また、Ni コーティングした造孔剤としては、その平均粒子径が5 ~ 70  $\mu$  m の範囲であると用いやすい。またNi 粒子としては、その平均粒子径が1 ~ 5  $\mu$  m の範囲の場合が用いやすい。

#### 3. その他の事項

本発明は、Ni 水素蓄電池に限らず、ニッケルカドミウム電池、その他のアルカリ蓄電池に適用してもよい。

#### 【 0 0 3 3 】

また電池形式（外装缶形式）も、円筒缶型以外であってもよい。

さらに、実施の形態では本発明を正極に適用する例を示したが、負極に適用してもよいし、正負極の両方に適用してもよい。

#### 【 0 0 3 4 】

#### 【発明の効果】

以上のことから明らかなように、本発明は、Ni からなる粒子と、これより多数のNi をコーティングした樹脂粒子とを含む材料をパンチングメタルに塗布する工程とともに、これを焼結する工程とを経るアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法であるため、高多孔度化を図りながらも、Ni からなる中空粒子で網目構造のNi 骨格を補強でき、十分量の活物質を保持しつつ良好な強度を有する焼結式基板を得ることが可能である。したがって、このような本発明のアルカリ蓄電池用焼結式基板を電極として備えたアルカリ蓄電池によれば、優れた電池性能が発揮されることとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の一適用例である円筒型アルカリ蓄電池の断面斜視図である。

##### 【図2】



本発明の焼結式基板を用いた正極の構成を示す図である。

(a) は、正極の模式的な断面図である。

(b) は、N i 骨格の拡大図である。

【図3】

従来の焼結式基板を用いた正極の構成を示す図である。

(a) は、正極の模式的な断面図である。

(b) は、N i 骨格の拡大図である。

【図4】

従来の焼結式基板を用いた正極の構成を示す図である。

(a) は、正極の模式的な断面図である。

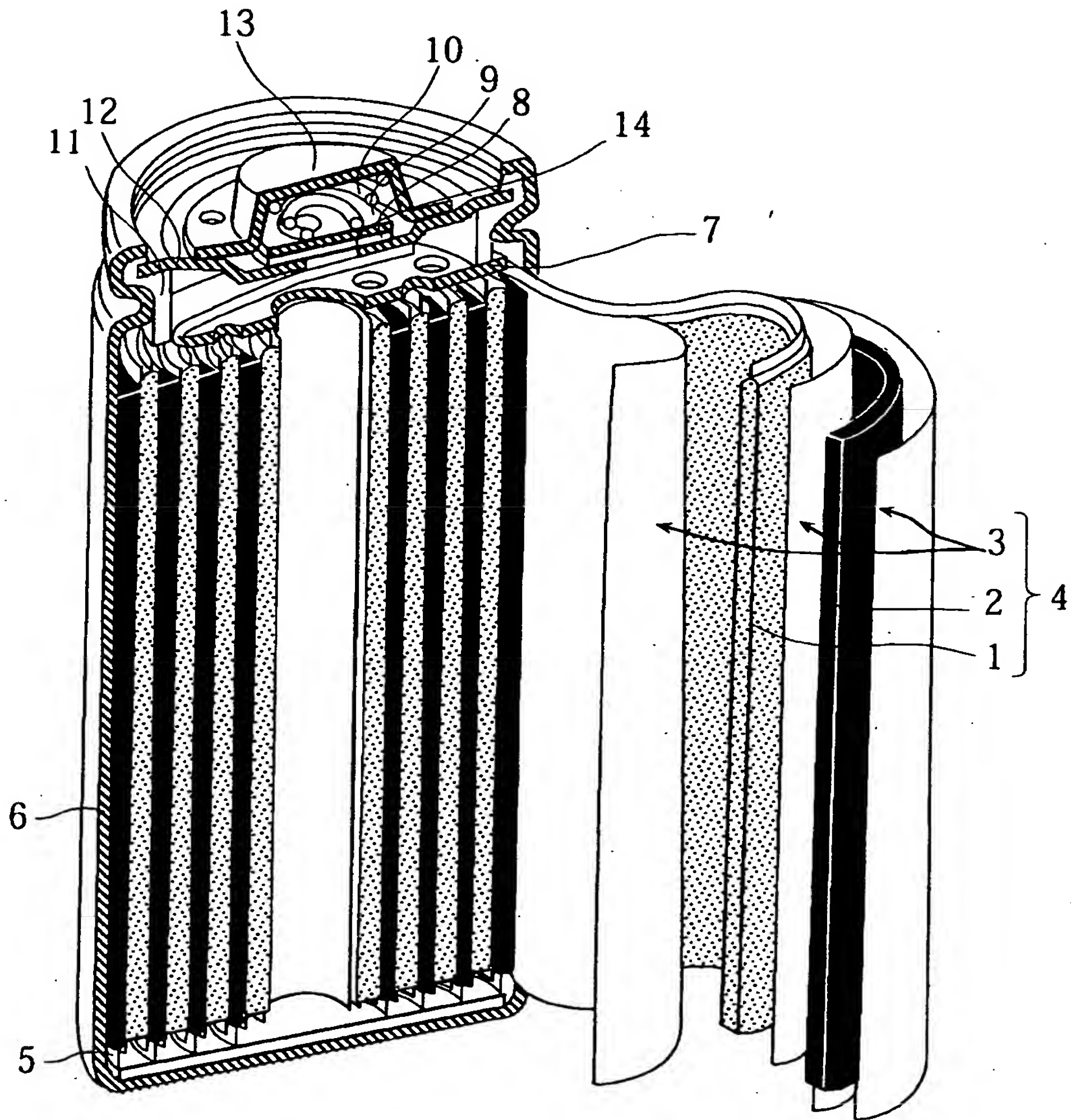
(b) は、N i 皮膜の拡大図である。

【符号の説明】

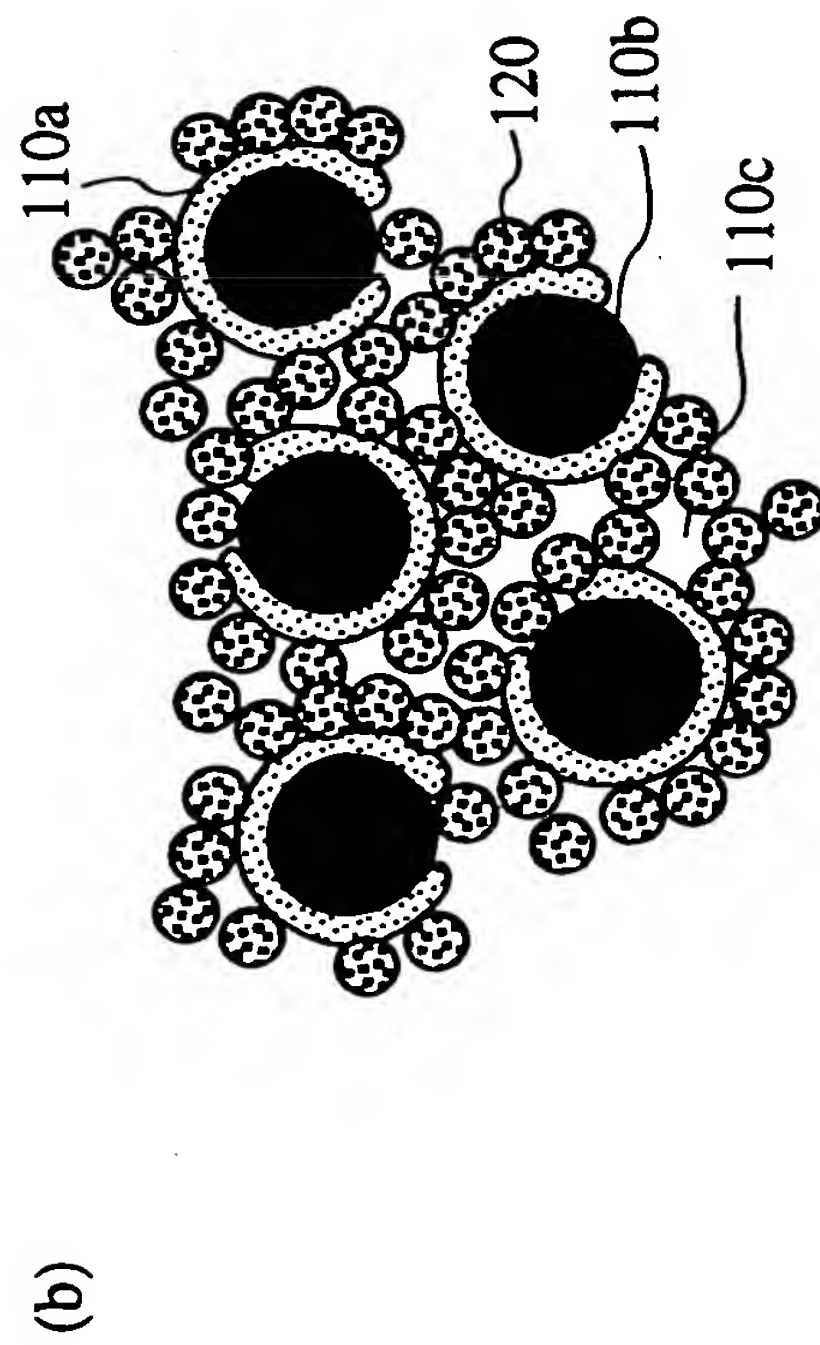
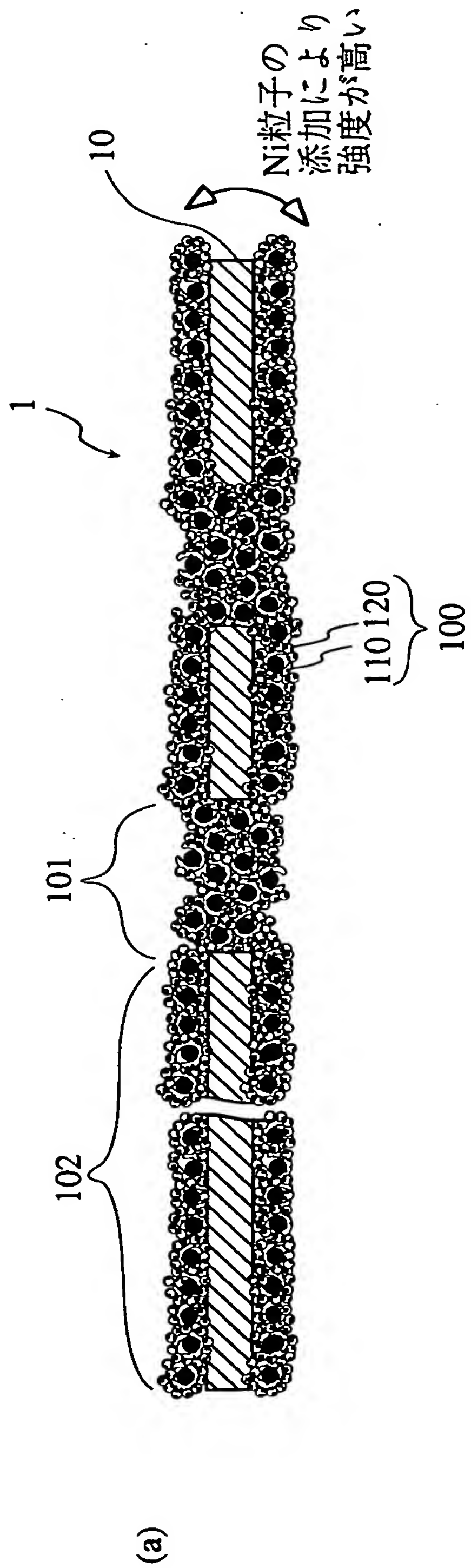
- 1 正極
- 2 負極
- 10 パンチングメタル
- 100 N i 骨格
- 101 パンチングメタル孔領域
- 102 パンチングメタル表面
- 110 活物質入N i 粒子
- 110a N i 皮膜
- 110b 活物質
- 120 N i 粒子

【書類名】 図面

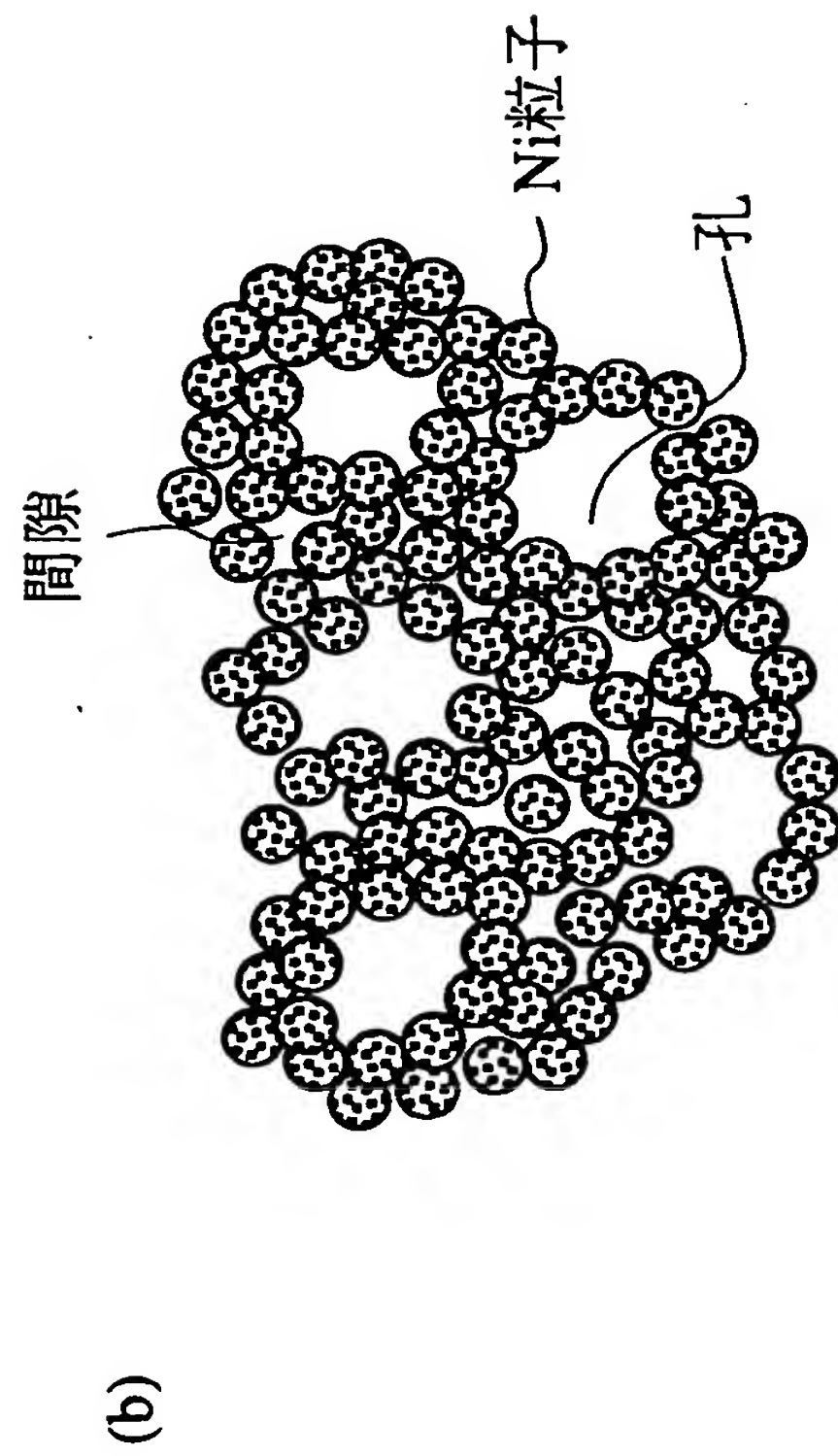
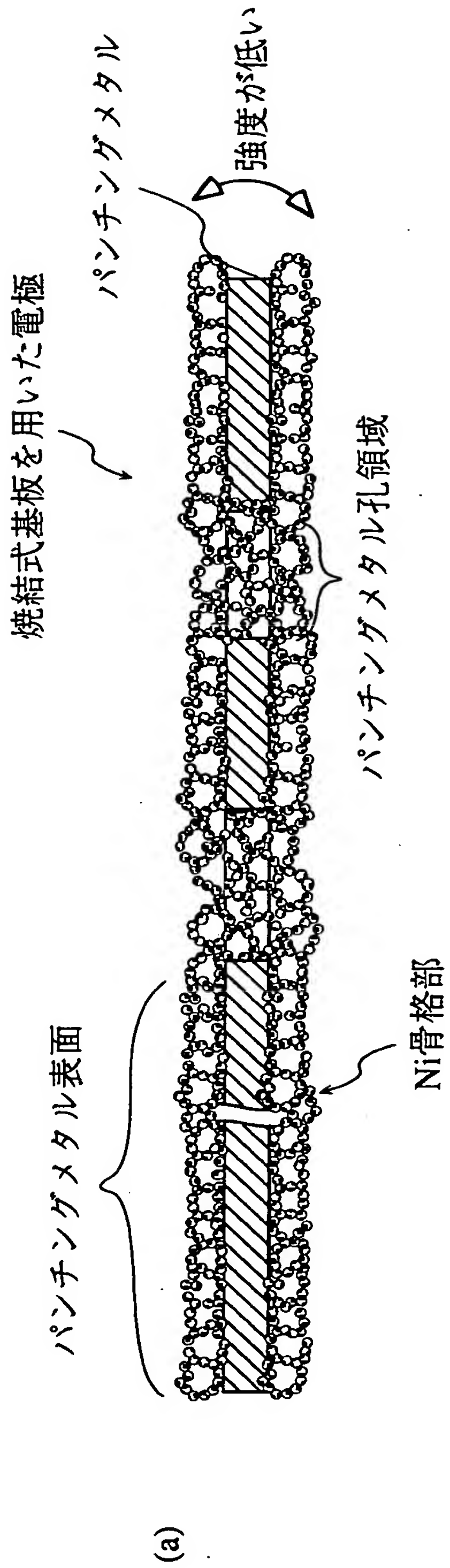
【図 1】



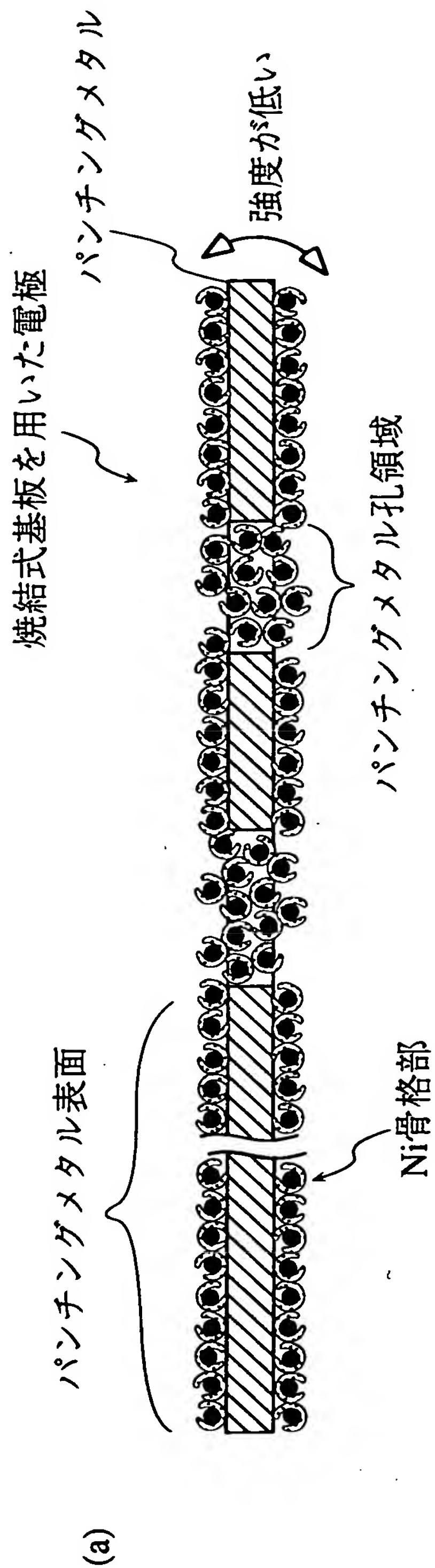
【図2】



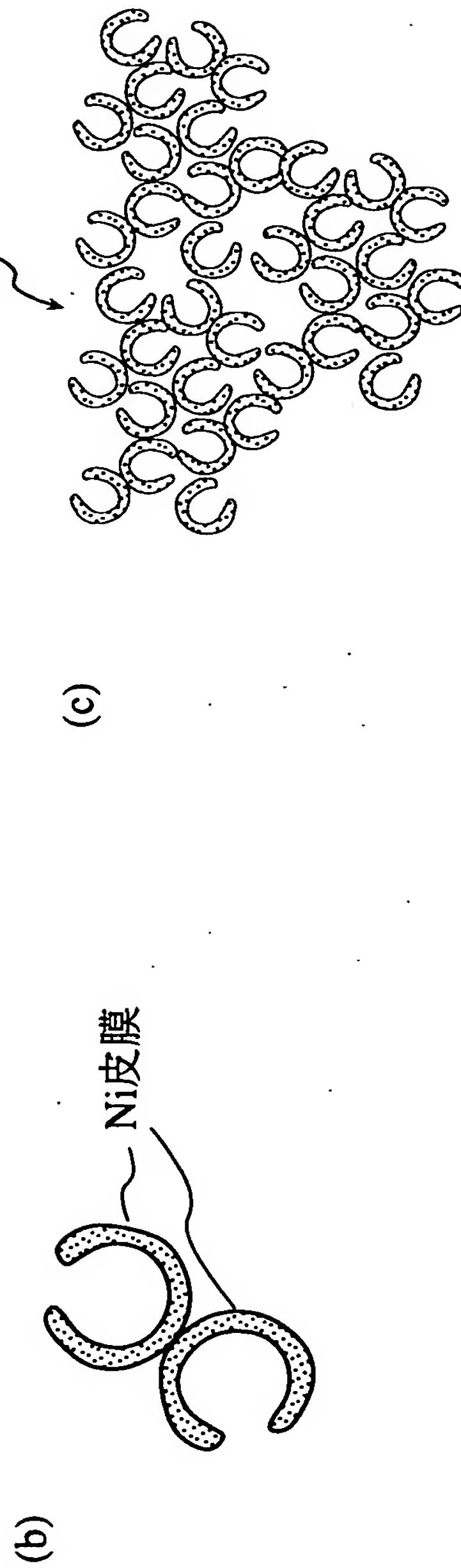
【図 3】



【図 4】



Ni皮膜により形成されるNi骨格



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い多孔度を維持しつつも、十分な強度を有するアルカリ蓄電池用焼結式基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 正極1を、NiメッキしたFe芯体からなるパンチングメタル10の表面に、Niからなる粒子120と、Niコーティングされた粒子とを含むスラリーを塗布した後、焼結して粒子を消失させる。これにより、Ni骨格のうち強度が比較的弱い部分がNi皮膜110aにより選択的に太くされ、強化される。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
氏 名	三洋電機株式会社